

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-283523

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月13日

B 29 C 47/20  
// B 29 L 23:22

6653-4F  
4F

審査請求 有 発明の数 3 (全12頁)

⑭ 発明の名称 継ぎ目無し薄層製品

⑮ 特 願 昭61-120340

⑯ 出 願 昭61(1986)5月27日

優先権主張 ⑰ 1985年5月29日 ⑱ 米国(U S) ⑲ 739034

⑳ 発 明 者 アルビン・スタンレイ・トボルスキ アメリカ合衆国デラウェア州19808ウイルミントン・ウエンブレイロード 127

㉑ 出 願 人 イー・アイ・デュボソン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウェア州ウイルミントン・マーケットストリート 1007

㉒ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

継ぎ目無し薄層製品

2 特許請求の範囲

1. 第一の重合体成分及び第一の重合体と相溶しない第二の重合体成分の組合わせから成り、第一の重合体と第二の重合体は、製品中で、薄く、実質的に2次元的な、平行且つ重なり合う材料の層として存在し、ここで製品中の接合線が中空製品の壁を通じて半径方向の何れの断面においてもかかる重なり合う層を提供するように湾曲していることを特徴とする、薄層成形中空製品。

2. 第一の重合体成分はポリオレフィンである、特許請求の範囲第1項記載の製品。

3. 相溶化剤としてアルキルカルボキシル置換したポリオレフィンをも包含する、特許請求の範囲第1項記載の製品。

4. バリソンの形態にある、特許請求の範囲第1項記載の製品。

5. 接合線区域から接合線区域に隣接する区域

まで容器の周囲において実質的に均一な壁の厚さを有する吹込み成形容器の形態にある、特許請求の範囲第1項記載の製品。

6. 第一の重合体成分は製品中で連続的なマトリックス相として存在し且つ第二の重合体は製品中で不連続的に分布した層として存在する、特許請求の範囲第1項記載の製品。

7. マトリックスと不連続層の間で製品中に存在し且つマトリックスと不連続層を接合するアルキルカルボキシル置換したポリオレフィンが存在する、特許請求の範囲第6項記載の製品。

8. 第二の重合体成分は縮合重合体である、特許請求の範囲第2項記載の製品。

9. 縮合重合体はポリアミド又はポリエステルである、特許請求の範囲第8項記載の製品。

10. ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン及びそれらの物質の共重合体から成るグループから選択する、特許請求の範囲第8項記載の製品。

11. 60～99.5重量パーセントのポリオ

Best Available Copy

レフィン、0.5～40重量パーセントのポリオレフィンと相溶しない縮合重合体、及び0.1～10重量パーセントのアルキルカルボキシル置換ポリオレフィンの組合わせから成り、ポリオレフィンは連続マトリックス相として存在し、縮合重合体は薄く、実質的に二次元的な、平行で且つ重なり合う層の不連続的分布として存在し且つ製品中の成形接合線は中空製品の壁を通じて何れの半径方向の断面においてもかかる重なり合う層を提供するように彎曲していることを特徴とする、層形成、中空製品。

12. 段階:(i)最高融点の重合体成分の融点よりも高い温度でブレンド物を加熱することによって第一の重合体成分及び第一の重合体と相溶しない第二の重合体成分の溶融した不均一ブレンド物を確立し;且つ(ii)(a)溶融したブレンド物をダイを通じて押出し、ここでダイの内側表面は溶融したブレンド物の表面材料を溶融したブレンド物の心材料に対して変位させるように位置させた流線状の不整を有し、且つ(b)押出し物を最低融点の

して存在する、特許請求の範囲第12項記載の方法。

18. 第二の重合体成分は縮合重合体である、特許請求の範囲第13項記載の方法。

19. 縮合重合体はポリアミド又はポリエステルである、特許請求の範囲第18項記載の方法。

20. ポリオレフィンはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン及びそれらの物質の共重合体から成るグループから選択する、特許請求の範囲第18項記載の方法。

### 3 発明の詳細な説明

#### 発明の背景

#### 発明の分野

本発明は、相溶しない重合体の不均一ブレンド物から成形した熱可塑性製品に関するものである。特に好適な重合体は、第一の重合体としてのポリオレフィン及びポリオレフィンと相溶しない第二の重合体である。加うるに本発明は、かかる製品の製造方法に関するものである。特に本発明は、向上したバリアー性と強さをもつ、概して円筒状

重合体成分の融点よりも低い温度まで冷却することによって溶融したブレンド物の厚さを適して彎曲した接合線を有するように溶融したブレンド物を成形することを含んで成る、重合体材料の層形成、中空製品の製造方法。

13. 第一の重合体成分はポリオレフィンである、特許請求の範囲第12項記載の方法。

14. 相溶化剤としてアルキルカルボキシル置換ポリオレフィンをも包含する、特許請求の範囲第12項記載の方法。

15. 段階(a)の押出した材料を段階(b)の冷却前にびんの形態に吹込み成形する、特許請求の範囲第12項記載の方法。

16. 吹込み成形したびんは接合線区域から接合線区域に隣接する区域まで実質的に均一な壁の厚さを有する、特許請求の範囲第15項記載の方法。

17. 第一の重合体成分は溶融したブレンド物中で連続マトリックス相として存在し且つ第二の重合体成分は溶融したブレンド物中で不連続相と

の形態の周面に実質的に均一な壁の厚さを有する、かかる製品に関するものである。

#### 従来の技術の記述

米国特許第4,410,482号は、ポリオレフィンの第一の重合体と非相溶性の第二の重合体の不均一ブレンド物からの熱可塑性製品の製造を開示している。この特許の製品は、複数の薄く、実質的に二次元的な、平行で且つ重なり合う層として存在する重合体成分を有しており、容器の形態にあるかかる製品は、ポリオレフィンのみから成る容器と比較して著しく増大した透過バリアー特性を有することが記されている。類似の構造を有する製品を開示する、その他の特許としては、米国特許第4,444,817号及び4,416,942号がある。

米国特許第3,099,860号は、溶融した成形材料を、流線形の支持ひれによって装置中に導くことによって、いわゆるノズルヘッド中の材料の分離によって生じる流線の存在を低下させることを特徴とする、均一壁構造のチューブの製造のた

めの押出し装置を開示している。この特許は熔融材料の効果的な混合を確保するための支持体の階段状の段をも開示している。

米国特許第3,279,501号及び3,404,203号は、熔融材料の押出しの間に成形表面を反対方向に回転させる、配向した内外表面をもつチューブの製造を開示している。

米国特許第3,256,560号は、熔融材料の流れを反対方向に向けるためにダイの各表面中に切ったみぞによって押出物の内外表面を配向させるためのダイを開示している。

#### 発明の要約

本発明に従って、ブレンド物を最高融点の重合体成分の融点よりも高い温度に加熱することによって、相溶しない重合体の熔融した不均一なブレンド物を確立し、次いで、ブレンド物の表面材料をブレンド物の中心材料に対して変位させるように位置させた流線状の不整をもつ内表面を有するダイを通じてブレンド物を押出し且つ押出物を最低融点重合体成分の融点より低い温度まで冷却することによって、熔融したブレンド物を成形する段階から成る、重合体材料層形成中空製品を製造するための方法を提供する。本発明の好適な連続的吹込み成形方法においては、押出物を冷却前に膨張させる。好適であり且つもつとも頻繁に用いられる相溶しない重合体のブレンド物は、連続すなわちマトリックス相としてのポリオレフィン及び不連続すなわち分散相としてのポリオレフィンと相溶しない第二の重合体を包含する。

重合体が材料の薄く実質的に2次元的な平行で且つ重なり合う層として存在し且つ製品中の熔融物縫目(seams)すなわち接合線(knit lines)は中空製品の壁中のどの半径方向の断面においてもかかる重なり合う層を与えるように湾曲していることを特徴とする、相溶しない重合体の組合せから成る層形成中空製品もまた提供される。

このような層形成中空製品は、吹込み成形したときに、半径方向のどこ部分においても重なり合う層を有し且つ製品の周囲に実質的に均一な厚さの壁を有している。

別の実例においては、重合体の組合せが不均一性を保っている限りは重合体粒子を軟化又は熔融状態で組合せることができる。ブレンド物は最高融点の重合体を軟化又は熔融させないような具合にして重合体を混合し、次いでその混合物を加熱することによって取得することもできる。本発明の成功は、たとえば吹込み成形力によるといようにして、熔融物を延伸するときに、一方の重合体が連続するマトリックス相の形態にあり、他方の重合体が不連続な分散相の形態にあるように、相溶しない重合体の熔融した不均一なブレンド物を確立することに依存している。不連続相を構成する重合体は連続相中に包埋された多数の薄く、実質的に2次元的な、平行で且つ重なり合う層として存在する。

本発明の重要で且つ決定的な局面は、不均一なブレンド物を用いる成形製品の製造の間において、ブレンド物を延伸するときに、ブレンド物の全成分が製品の全体にわたって比較的均一な分布を維持し且つ製品の厚さがその特定の区域において他の区域と比較して薄くなることのないような具合に行なわれる表面材料の変位に存する。

#### 発明の説明

一方の重合体が連続的なマトリックス相の形態にあり、他方の重合体が不連続分散相の形態にある、相溶しない重合体の混合物から成る層形成製品は公知である。層形成製品は、重合体の粒子を混合し、その混合物を加熱して材料の不均一な熔融物を生じさせ、且つ細長い不連続的な重合体相を与えるべき熔融物の延伸をもたらすような具合に、熔融物を成形することによって製造する。

一具体例においては、未熔融の形態にある重合体粒子を統計的に均一な分布を与えるように十分に混合し且つ重合体が熔融するまで加熱したのちには実質的に余分な混合を避けるように注意する。

薄く、実質的に2次元的な、平行で且つ重なり合う層は、協力して、このようにして形成させた製品に対して強さと透過バリエーションを与えるように働く。層が重なり合っている限り、強さとバリエーションは、マトリックス相を横切る不連続材料

の架橋の提供によって増進する。

重なり合う層の強化作用は、吹込み成形手段による薄層製品の製造において特に顯著であるけれども、その作用は、薄層製品を、たとえば単純な押出しに伴なう延伸力によるというような、他の手段によって製造する場合にも表われる。

たとえば吹込み成形びんにおけるような、薄層製品の吹込み成形による製造においては、一般に先ずパリソンを製造し、次いでそれを最終的なびんの形態に膨張させる。パリソンは管を形成するダイからの押出しによって製造し且つこのようなダイは溶融材料がダイリツブの穴に流入するときに溶融材料を分割する支持要素又は材料流成分をもつように組立てなければならない。本発明の薄層不均一製品においては、溶融材料の分割は、分割の点における分散相中の層の重なり合いを助け、重なり合いを何とかして再生し得ない限りは、製品の弱化を生じさせる。

第1図は、本体1及び本体1中のキャビティー3内で中心に位置させたマンドレル2をもつ押出

し装置を示している。外側のダイリツブ要素4は、ボルト5及びリング8によって本体1に固定し且つその位置をボルト7によって調節することができる。外側のダイリツブ要素4は、やはり中心にマンドレル2が位置させてあるキャビティー8を包含している。マンドレル2は、外側のダイリツブ表面11を形成すべき外側ダイリツブ要素4からの出口10とマンドレルがもっとも近接する点において、内側のダイリツブ表面9で終っている。キャビティー3及び8中に中心的に配置したマンドレル2は、それと本体1の内壁13の間に固定した相互に等間隔を置いて配置した約2乃至12個の硬質の支柱であるスパイダー12によって支持される。第1図においては、2個のスパイダー12が示されている。1つのスパイダー12は、マンドレル2の部分として断面的に示しており、他方のスパイダー12は、マンドレル2から図の面中で本体1へ放射しているように示してある。第1図及び第2図に示されているような押出し装置は、しばしばスパイダーなしで用いられるが、

ここではスパイダーによって提供される付加的な安定性を与えるように示されている。

外側のダイリツブ要素4の内壁14は、装置を通過する溶融材料をらせん状に変位させるための流線状の不整として働らくみぞ15を有している。マンドレル2は、同じく溶融材料をらせん状に変位させるための流線状の不整として働らくみぞ16を有していてもよい。みぞ15及び16は一般に、反対方向のらせんとして配置される。

操作に際しては、相溶しない重合体の溶融した、不均一ブレンド物を入力17を通じてマンドレル2の回りで押出し装置中に導入する。溶融材料はマンドレルの両側を回って流れ且つ入口17の反対側でその材料自体が合致するところに接合線が形成される。接合線は、溶融材料を接合して最終成形製品中で溶接又は継ぎ目を形成しなければならないために、そのように呼ばれる。本発明の利点をいなくても、重合体の不均一ブレンド物の連続相、すなわち、マトリックス相は有効に接合させることができるけれども、分散した材料の平

行層は接合線を越して重なり合わせることはできないために、不連続相すなわち分散相は、適切な接合を形成することができない。

接合線を完成した溶融ブレンド物は、キャビティー3中を流れ続けてスパイダー12を通過し、その際にブレンド物は各スパイダー12によって切断される。各切断において、溶融材料は分離し、且つ各スパイダー後に、溶融材料はそれ自体で再結合して溶融物継ぎ目が生じるが、そこで連続すなわちマトリックス相は有効に結合しているが、分散相は継ぎ目を越して重なり合っていない。

接合線及び溶融物継ぎ目をもつ溶融ブレンド物は、キャビティー3を通過してキャビティー8へと進む。本発明を説明する目的に対しては、接合線と溶融物継ぎ目は同等であって、何れの表現も両方を意味するものとする。キャビティー8において、溶融ブレンド物は、外側のダイリツブ要素4中のみぞ15とマンドレル2中のみぞ16の形態にある流線状の不整に遭遇する。みぞ15及び16は、外側のダイリツブ要素4とマンドレル2上

で、それぞれ、反対方向にらせん状に配置されているが、これらのみぞは、溶融物翹ぎ目を湾曲させると共に分散相の粒子が溶融材料中の半径方向のどの断面にも存在しているというような意味でかかる粒子が重なり合うような場合に、溶融材料の表面層の翹やかな変位を生じさせる。

変位した表面層をもつ溶融ブレンド物を内側のダイリップ表面9と外側のダイリップ表面11の間で押出すことによって、曲線的な接合線と重なり合った分散相の粒子を有する成形製品を与える。本発明の利益は、流線状の不整を押出し装置の一表面上にのみ、たとえば外側のダイリップ要素上のみ又はマンドレル12上にのみ存在させる場合にすら実現することができるということに注目すべきである。その上、流線状の不整は、一般に、それらがスパイダー12の下流にあり且つみぞ又はうねのどちらかの形態をとっている限りは、キャビタイ-3又はキャビタイ-8の任意の表面上に配置することができる。

みぞ又はうね、すなわち、流線状の不整は、影

ることができる。相溶しない重合体の溶融した不均一ブレンド物は入口29から導入されて、マンドレル19において接合線を形成し、キャビタイ-20及び22中を流れる間にスパイダー30によって分離されたのち、再び結合する。第2図においては2個のスパイダーが示されている。1つのスパイダー30はマンドレルの部分として断面的に示され、他方のスパイダー30はマンドレル19から図の面中に本体18まで放射しているように示されている。外側のダイリップ要素21を回転させると、その回転は外側のダイリップ要素21の内側表面31と溶融ブレンド物の間に剪断力を生じさせる。この場合には、流線状の不整は機械加工表面上に普通に認められる僅かな不整のような小さなものであってもよいし、あるいは、内側表面31上に設けた、より顕著なみぞ又はうねであってもよい。外側のダイリップ要素21の回転は溶融材料の表面層の変位を生じさせて曲線状となった接合線及び溶融物翹ぎ目をもたらすと共に内側ダイリップ表面32と外側ダイリップ表

面を受ける側における溶融材料の厚さの約1/3未満の変位を生じさせるように形づくるべきであり且つ変位は、動かされる材料がその不均一状態を維持して、過度の混合による変位ブレンド物の均一化を生じることがないように、穏やかでなければならぬ。

第2図は本発明の実施において有用な押出し装置の別の具体例を示している。この装置は本体18及び本体18中のキャビタイ-20内にあるマンドレル19を包含している。この装置においては、外側のダイリップ要素21は、キャビタイ-20が外側のダイリップ要素21中のキャビタイ-22と合うような場合に、本体18に対して回転的に取り付けられる。外側のダイリップ要素21はボルト23及びリング24によって本体18に対して保持され且つ回転可能性は軸受25によって保たれる。溶融成形材料の翹れを防ぐためにシール26が備えてある。外側のリップ要素21は、その上に取り付けたリングギヤ27を有しており、それはギヤ28を駆動することによって回転させ

面の間で押出される成形製品中の分散相の粒子の重なり合いを生じさせる。

第3図は、第1図の押出し装置中で、且つリングギヤを設けるならば、第2図の押出し装置中で、使用することができる外側のダイリップ要素40を示している。第3図の要素40は流線状の不整としてうね41を備えている。

第4図は、相溶しない重合体の溶融した不均一ブレンド物の薄層成形中空製品の延伸を受けたのちの断面を示す。第4図は本発明の利益を用いずに製造した延伸した薄層成形製品を示している。中空製品42中の接合線又は溶融物翹ぎ目を誇張して示すための線が画かれている。薄い、実質的に2次元的な、平行で且つ重なり合う層として示した重合体材料の粒子44が、連続的なマトリックス材料45中に分散している。延伸前には、製品42は、その全周にわたって実質的に一定の厚さを有している。接合線43において、マトリックス材料45は完全に溶融して有効な溶融物翹ぎ目を与えるが、接合線すなわち溶融物翹ぎ目を横

切る重合体材料44の粒子の重なり合いは存在しない。

重合体材料44の粒子は、ブレンド物に対して強さと補強を与え、且つ製品(すなわちチューブ又はびん)を延伸するときには粒子44を含有している部分又は体積においては、粒子44を有していない部分又は体積におけるよりも僅かな延伸が存在するのみである。接合線43を直接に取り巻いている製品の部分は重合体材料の重なり合う粒子44を有しておらず、それ故、接合線から離れている製品の部分よりも著しい延伸を受ける。一層延伸することによって、生成する製品の壁は次第に薄くなり、製品は製品の厚さ全体にわたって接合線及び継ぎ目に続く薄くて弱い区域が発生する。

分散した粒子、それぞれ、第4図中の44及び第5図と第6図中の49及び54は、製品自体の厚さの程度の長さを有するように示されている。粒子44の長さの測定はきわめて困難であり且つその長さは粒子によってかなり異なるものと考え

られるけれども、実際には粒子は、第4,5,6図に示すような製品の厚さの約5-50倍、もっとも一般的には10-30倍の長さを有するものと思われる。粒子44は、本発明の製品中に存在する多数の2次元的な、平行で重なり合う層の正確な印象を与えるために、実際の尺度から外して示されている。

第5図は、相溶しない重合体の溶融した不均一ブレンド物の、薄層成形中空製品47の、延伸を受けたのちの、断面を示す。第5図の製品は本発明の製品である。製品47中の接合線すなわち溶融物継ぎ目48を誇張して示すための線が図かれている。第4図におけると同様に、重合体材料49の粒子は連続的なマトリックス材料50中に分散していることが示されている。前記のように、製品47は、内側表面が押出した材料のブレンド物の内側表面層の変位を生じさせるための蛇線状の不整を備えている押出し装置を用いて、本発明に従って製造したものである。延伸前に、マトリックス材料50は接合線において十分に溶融して

マトリックス材料の継ぎ目を与える。しかしながら、接合線48は一端において湾曲しており、それによって相溶しない重合体材料の粒子49の重なり合いを与えている。“重なり合い”とは、分散した材料49の重なり合った層が製品の壁中の半径方向のどの断面にも存在していることを意味する。

製品47を延伸するとき、接合線48の曲線状の部分も伸びる。前記のように、相溶しない重合体材料49の粒子がブレンド物に強さを付与し、接合線48の湾曲した末端を直接に取り巻いている製品47の部分は接合線48から多少の距離を置いている製品47の部分とほぼ同じ速度でほぼ同じ程度に伸びる。それに対して接合線48の乱されていない末端を直接に取り巻いている製品47の部分は製品47の他の部分よりも大きい速度で伸びる。このような大きい程度の延伸が製品47の壁を多少薄くし且つ弱体化させるが、接合線48が湾曲していて相溶しない重合体材料の粒子49が本発明の実施によって重なり合いを生じてい

る区域においては壁が薄く且つ弱くなることはない。

第6図は本発明の薄層成形中空製品の、延伸を受けたのちの、断面を示す。製品52中の接合線すなわち継ぎ目を誇張して表示する線が図かれている。相溶しない重合体材料54の粒子が連続マトリックス材料55中に分散しており、接合線53は、内側と外側の両表面に蛇線状の不整を有する押出し装置を使用して押出すことによりブレンド材料の両表面層の変位を生じさせた結果として、両端において湾曲している。接合線53が両端において湾曲しているために、相溶しない重合体材料54の粒子は重なり合う層を形成し、その重なり合う層は製品の強度を増大させて継ぎ目が薄くなることを防止する。相溶しない重合体材料54の粒子の重なり合う層は製品52の壁を通じて半径方向のどの部分にも存在する。本発明の実施の結果として、成形製品中は接合線区域から接合線に隣接する区域まで実質的に一定の厚さを有している。

本発明の製品は連続相すなわちマトリツクス相として存在する第一の重合体と不連続相として存在する、第一の重合体と相溶しない、第二の重合体を包含している。本発明の実施においては相溶しない両重合体の隣接層又は領域を接合させると思われる重合体もまた有用である。その考えられる目的から、その重合体を相溶化剤と呼ぶことができるが、その作用の実際の機構は完全には明らかではない。少なくとも一部の相溶化剤は、本発明の薄層成形製品において、部分的に1つの層と且つ部分的に隣接する層と結合した、相溶しない重合体の隣接層間に溶融され、かくしてそれらの層を接合するものと考えられる。相溶化剤がない場合は、相溶しない重合体の不均一溶融物から形成させた成形製品は、ある場合には、貧弱な機械的性質を有し且つ、ある場合には、押出し又は成形して一体製品を与えることすらできない。本発明の目的に対しては、“相溶しない重合体”とは、溶融状態において実質的に相互的な混合性を有していない重合体材料を意味する。

てもよく、且つそれらは、たとえばフレーク状の材料を用いる場合のように、一方向において他方向におけるよりも著しく大きな寸法を有しているもよい。

相溶しない重合体のそれぞれが個々の粒子として存在している場合には、粒子は一般にはほぼ同一の粒度のものであるけれども、そうでなければならぬということはない。相溶化剤は、それ自体を個々の粒子として加えてもよいし、あるいは相溶しない重合体的一方又は両方中に混合し、その上に被覆し、あるいはその他の方法によって組み合わせて、加えることもできる。

不連続相中の材料の層の厚さは、成形工程中の延伸の程度と結び付いた粒度の関数である。不連続相を構成する重合体の粒度は一般に、延伸後、約0.5~50ミクロメートルの厚さ且つ場合によっては、それよりも僅かに大きい厚さとするところである。重なり合った層を生じるように選択する。

重合体粒子の混合は、たとえばV型混合機又は

本発明の実施において用いる第二の重合体は、前記のように、微粒子状態であることが、必須ではないけれども、好適であり、且つ第一の重合体と第二の重合体の両方を粒子として混合することが望ましい。粒子は、原則として、相溶しない重合体の溶融ブレンド物が、たとえば押出しダイリツプのような、何らかの溶融物延伸手段中に導入するときに、本発明の実施に対して必要な不均一性を表わすような粒度のものでなければならない。粒子、特に第二の重合体の粒子の大きさが小さ過ぎる場合には、溶融したブレンド物は、過度に混合しない場合にすら、不連続重合体相を構成する材料の個々の領域が小さ過ぎるために、均一な組成物として機能する傾向がある。粒子、特に第二の重合体の粒子、の大きさが過大である場合には、溶融したブレンド物は層状構造というよりはむしろ、大理石状の構造を有する成形製品を生じる傾向がある。粒子は、たとえば、立方体または球状などのような、概して規則正しい形状であることが好ましい。しかしながら、粒子は不規則であっ

ね回混合機を用いて、あるいは比較的大きな規模においては、二重円錐型混合機を用いることにより、公知の手段によって達成することができる。連続的な粒子の混合は、いくつかの公知の方法によって達成することができる。いうまでもなく、粒子を手によって混合することもできる。混合についての唯一の必要条件は、与えられた材料の混合物中の2つの統計的な採取試料が実質的に同一の組成を与えるということのみである。相溶しない重合体の混合は、融点の高いほうの重合体の粒子を、その比較的高い融点よりも低い温度に保った比較的低い融点をもつ重合体の溶融物に加えることによって、達成することができる。その場合には、溶融物を攪拌して適当な混合物を取得すれば、その混合物は、加熱段階に対する用意が整っている。

混合が終わった相溶しない重合体を、最高の融点をもつ重合体成分の融点よりも高い温度に加熱する。この加熱は軟化又は溶融したブレンド物を延伸刷るために行なわれることに注目すべきである。

明確な融点を示さない相溶しない重合体の場合には、ここで用いる“熔融温度”とは、ブレンド中で各重合体を延伸するために必要な程度に重合体を軟化させるために少なくとも十分な温度をいう。加熱は軟化又は熔融した材料の不均一ブレンド物を与えるものであって、著しい付加的な混合は、熔融した粒子の均一化と結合を生じさせて均一で非層状の組成の熔融物及び製品を与える可能性があるから、そのような混合を避けるような具合に加熱を行わなければならない。加熱は多くの公知の手段によって行なうことができるが、通常は、押出機中で行なわれる。材料を輸送するのみで材料を混合することがないように設計した種類の単軸押出機は、本発明の加熱と成形工程の間に2相の相溶しない重合体組成物の均質化を生じさせることなしに使用できるということが認められている。組成物が不均一性の局面を維持する程度に、本発明の方法及び生成物を実現することができる。

成形段階は、熔融したブレンド物の延伸と、その後の冷却を必要とする。延伸は不連続相中の粒

子の寸法の実質的な変化を生じさせるべき2相熔融物の伸びである。延伸は多くの手段によって、又はそのような手段の1つよりもおおくの組合わせによって達成することができる。たとえば、熔融物をローラーの間で絞ることによって又は熱盤の間でプレスすることによって、あるいはダイリッップ間で押出すことによって延伸することができる。吹込み成形のような成形方法もまた、本発明の方法による延伸を生じさせることができる。成形製品としての容器の製造においては、延伸は容器のプリフォームすなわちバリソンを与えるべき不均一ブレンド物の熔融物の押出し及びその後のバリソンの最終容器への成形の組合わせによって達成することができる。

延伸は1方向で又は、好ましくは垂直的な、2方向で行なうことができる。延伸を1方向又は2方向の何れで行なうにしても、少なくとも1方向で100~2000パーセントの伸びを与えなければならず、100~1500パーセントの伸びが好適である。ここに示した上限は限定的ではな

いけれども、下限は、不適切な延伸は本発明の特徴である流体透過に対する向上したバリエーションを与えないという点で、重要である。過度の延伸の回避は、熔融物の過度の伸びが製品の弱体化又は破壊をもたらす限りにおいてのみ重要である。

延伸したのちに最低融点の成分の融点よりも低い温度まで冷却することによって成形製品を固化させる。冷却は任意の所望の手段により任意の便宜的な速度で行なうことができる。吹込み成形による延伸の場合には、製品を冷却するために金型を冷却することが多く、且つフィルムを押出す場合には、冷却は冷却空気への暴露によって、又は冷却ロールとの接触によって、達成することができる。

本発明の実施のための成分の割合に関しては、成形製品中で不連続相となるべき相溶しない第二の重合体は一般に、混合物の約40重量%未満の量で存在していなければならない。相溶しない第二の重合体は、混合物の約0.5重量%よりも多く約40重量%よりも少ない量で存在すべきであ

り、約2~20重量%が好適である。連続する第一の重合体は、混合物の約60重量%よりも多く約99.5重量%未満の量で存在すべきであって、70~98重量%が好適である。相溶化剤は、不連続相の約5~35重量%の量で存在すべきであり、約10~25重量%が好適である。層状構造の生成又は組成物の望ましい性質あるいは必要な性質の妨げとなる種類又は量でないことを条件として、組成物中に不活性充てん剤成分を導入することができる。構造的重合体材料において常用される不透明化剤、着色剤、潤滑剤などを本発明において使用することができる。このような充てん剤の量は、相溶しない重合体と相溶化剤の量の計算中に含めない。

本発明の組成物中の連続すなわちマトリックス相を形成する第一の重合体は、成形及び延伸温度において、以下に記す第二の重合体の熔融粘度よりも低い熔融粘度を有する熱可塑性材料とすることができる。第一の重合体としてはポリオレフィンが好適であり且つ好適なポリオレフィンにはポリ



エチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、それらの物質の共重合体などである。ポリエチレンが好適であり、それは高、中又は低密度のものとすることができる。

本発明の組成物中の不連続相を形成する第二の重合体は、成形及び延伸温度において、上記の第一の重合体の熔融粘度よりも高い熔融粘度を有する熱可塑性材料とすることができる。本発明において使用することができる第二の重合体の例はポリアミド、ポリビニルアルコール及びたとえばエチレン/ビニルアルコールのようなオレフィン共重合体、アクリロニトリル/メタクリル酸エステル及びスチレン/アクリロニトリルのようなニトリル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート及びたとえばポリエチレンテレフタレート並びにポリブチレンテレフタレートのようなポリエステルなどである。たとえばポリアミド及びポリエステルのような重合体重合体が第二の重合体として好適である。

相溶化剤は、ポリオレフィン骨格自体又は側鎖

上の何れかに、ポリオレフィンに結合させたカルボキシル部分を有するポリオレフィンである。"カルボキシル部分"という用語は酸、エステル、酸無水物及び塩から成るグループからのカルボキシル基を意味する。カルボン酸塩は中和したカルボン酸であって、カルボキシル部分としてカルボン酸塩を包含する相溶化剤は、その塩のカルボン酸をも包含する。このような相溶化剤はアイオノマー重合体と呼ばれる。相溶化剤についての一層の説明は米国特許第4,410,482号中に認められる。

#### 好適具体例の説明

ブレンド物を与えるためにポリオレフィン、ポリアミド及び相溶化剤を混合し、そのブレンド物からバリソンを押し出し且つそのバリソンからびんを吹込み成形した。バリソンは、比較として、流線状の不整をもたないヘッドを通じて、及び本発明の例として、第3図に示すような流線状の不整をもつヘッドと通じて、押し出した。

ポリオレフィン $\rho = 0.955 \text{ g/cm}^3$ の密度、A

STM D-1238に従って測定して0.35のメルティンデックスを有しており、フィリッパス石油社から"マーレックス"5502の商品名下に市販されている線状ポリエチレンであった。ポリエチレンとポリアミドの粒子は一般に円盤状であり、その直径は約3-4 $\mu\text{m}$ であった。

ポリアミドは80重量部のポリヘキサメチレンアジバミドと20重量部のポリカプロアミドを与えるようにヘキサメチレンジアミン、アジピン酸及びカプロラクタムを結合させることによって調製した。このポリアミドは約220°Cの融点を示した。

アルキルカルボキシル置換ポリオレフィン相溶化剤は $0.958 \text{ g/cm}^3$ の密度とASTM D-1238に従って測定して約10のメルティンデックスを有するポリエチレン上にフマル酸を溶融グラフトさせることによって取得した。フマル酸は米国特許第4,026,967号の教示に従って重合体の全重量に基づいて約0.9重量%の量でポリエチレンに対してグラフトさせた。相溶化剤

の粒子は概して1辺が約2-3 $\mu\text{m}$ の立方体状であった。この材料は約135°Cの融点を示した。

混合物をドラム中で転回させることによって完全に均一な粒子の分散を達成したのち、たとえば米国マサチューセッツ州、フィッチバーグのロッシユロー ツール アンド デイ 社によって市販されているR7A型と呼ばれるもののような、低混合スクリー及び器具を備えた押し出し吹込み成形機中に直接に供給した。初期の操作において、押し出し装置のマンドレルと押し出しヘッドは平滑であり、これらの要素を用いて製造したびんを比較例として試験した。本発明の製品を製造するために、平滑な型の押し出しヘッドを、第3図に示すように上方の円錐収斂区域の回りに等間隔に配置した垂直から約45°のらせん角度で固定した、高さ1/8インチの8本のうねを有するヘッドに交換した。押し出しの収斂した口は直径が約1.5 $\text{cm}$ であった。

約900 $\text{ml}$ の容量をもつびんを約230°Cの押し出し温度で吹込み成形した。

比較として、純ポリエチレン(下表中のHDP E)のびんを、後記の装置を用いて同じく吹込み成形した。これらの実施例において用いた重合体の混合物は約85重量パーセントのポリエチレン、12.5重量パーセントのポリアミド、及び2.5重量パーセントの相溶化剤(下表中のINV)であった。

これらのびんを透過性と落下試験について試験した。

透過性試験は、びん壁の収容性の指示を与える。透過性試験はASTM D-2684-73 R79に従って、びん中にその容量の20%のキシレンを入れ、60℃の循環空気オープン中に保ち、定期的に重さを計って、びんからのキシレンの損失を調べることによって行なった。重量減を時間に対してプロットし、そのプロットから減少速度(R)を求めた。透過係数(P)は下式によって決定する。

$$P = RT / A$$

式中でRは前記のような減少速度であり、Tはび

ん壁の平均厚さであり、Aはびんの表面積である。

落下高さ試験は、吹込み成形容器の壁の強さの指示を与える。落下高さ試験はASTM D-2483-74 R83に従って行なった。すなわち、水を入れたびんを、破損が生じた落下後には落下高さを順次に0.3ずつ減少させ且つ落下したびんが破壊しない場合には順次0.3ずつ落下高さを増大させるようにして、固い平らな床表面に落下させた。最初の落下は大体破損が予想される高さから行ない、20回の落下させたびんの全試験から平均破壊落下高さを計算する。

$$h = h_0 + d[A / N \pm 1 / 2]$$

式中でh=平均破壊落下高さ

d=落下の高さの増分

N=破壊又は非破壊の、どちらか少ないほうの、数

h<sub>0</sub>=Nが生じる最低高さ

$$A = (dh_1)(n_1) + (dh_2)(n_2) + \dots + (dh_i)(n_i)$$

dhiはh<sub>0</sub>の高さから離れた増分の数であり、

niはdhiにおいて生じる破壊又は非破壊の数である。

破壊を数えるときは、負の1/2を用いる。非破壊を数えるときは正の1/2を用いる。

結果を下表に示す。

実施例	1	2	3
ヘッド	平滑	らせん状	らせん状
材料	INV	HDPE	INV
びん重さ(g)	68.8	81.8	80.7
*			
透過係数	4.11	176	1.26
落下高さ(in)	1.58	5.49	3.20

\*透過係数に対する単位はg-ml/日・1

00平方インチである。

実施例1は平滑な押出しヘッドを用いて製造したびんと本発明に従ってらせん状のヘッドを用いて製造したびんの間の比較として有用である。実施例2は高密度ポリエチレン(HDPE)を用いて製造したびんと本発明に従う成分材料の組合わせを用いて製造したびんの間の比較として有用であ

る。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施に対して有用ならせん状のみぞ付きのヘッドをもつ押出し装置の断面図である。

第2図は、本発明の実施に対して有用な図解する押出しヘッドを用いる押出し装置の断面図である。

第3図は、本発明の実施のための押出し装置において使用すべきらせん状のうね付きのヘッドの断面図である。

第4図は、著るしく拡大した熔融物離れ目部分を示している従来の吹込み成形容器の断面図である。

第5図は、変位させた1つの壁表面を有し且つ著るしく拡大した熔融物離れ目部分を示している、本発明の吹込み成形した容器の壁の断面図である。

第6図は、変位させた2つの壁表面を有し且つ著るしく拡大した熔融物離れ目部分を示している。

本発明の吹込み成形した容器の壁の断面図である。

特許出願人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモ  
アス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平吉 外1名

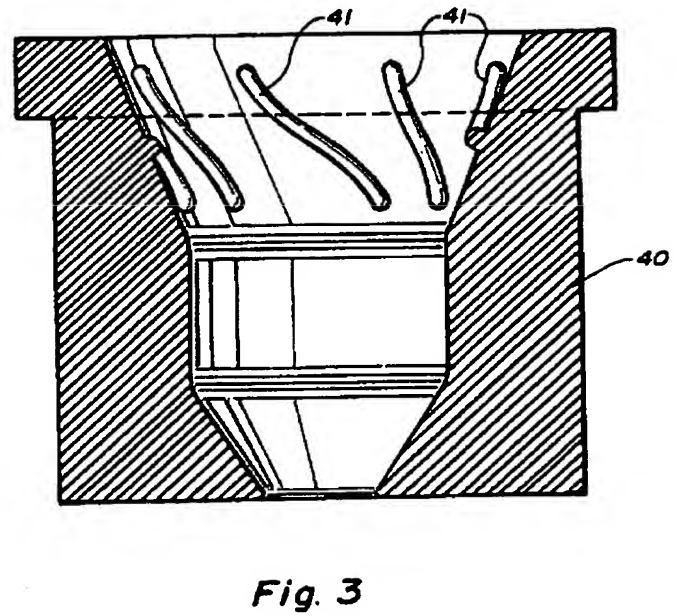
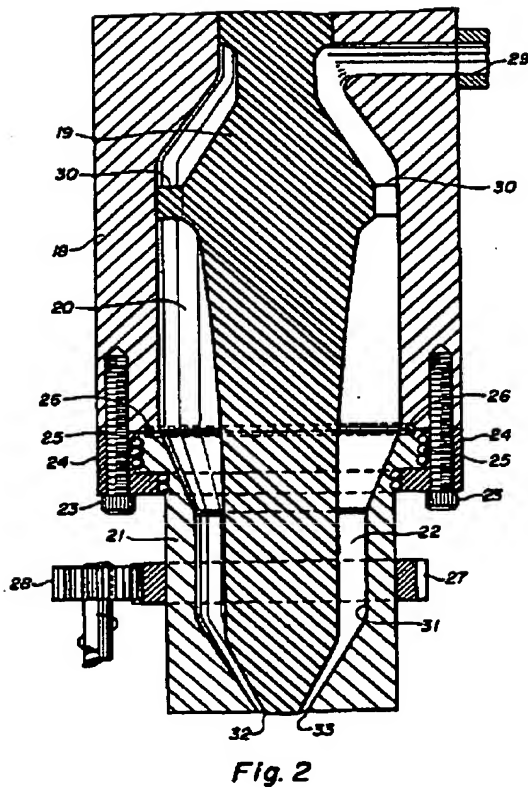
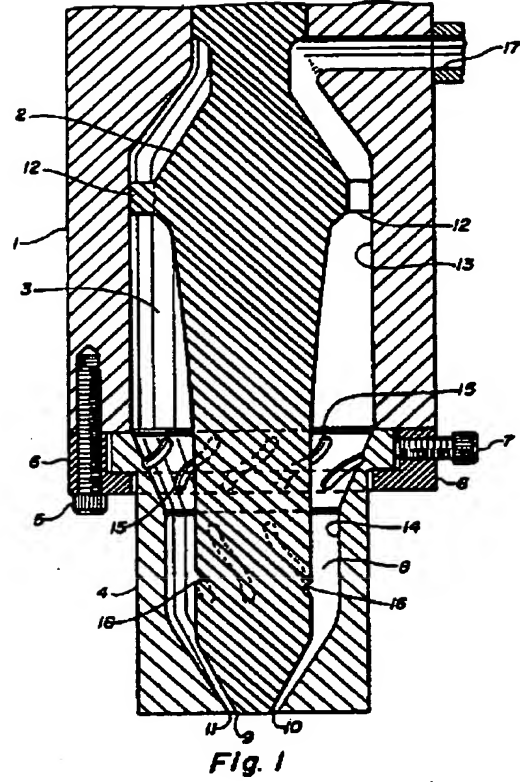


Fig. 4

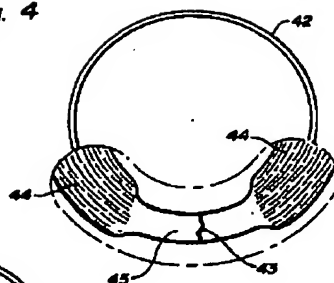


Fig. 5

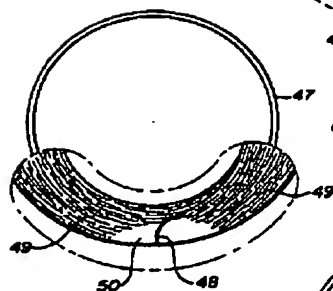
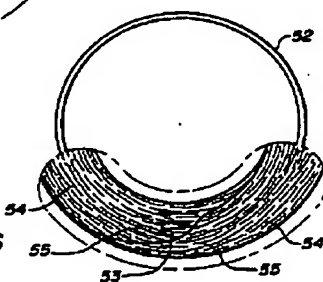


Fig. 6



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**